



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(57) Abrégé : Dispositif pour déterminer des caractéristiques d'une biomasse, comprenant: une sonde (S, S') comprenant des électrodes, au nombre de deux ou de quatre, pour injecter un courant dans un milieu contenant des cellules biologiques et pour relever la tension appliquée à ce milieu, et une résistance de mesure du courant injecté, un conditionneur (10) comprenant un générateur de tension alternative (112) et un circuit (200) pour traiter des signaux de mesure de courant et de tension, de façon à délivrer des signaux (C, G) respectivement de mesure de la capacité et de la conductance du milieu. Le conditionneur (10) comprend un pont de mesure par méthode de zéro (150) commandé automatiquement pour délivrer les signaux (C, G) de mesure de capacité et de conductance du milieu. Utilisation notamment pour la caractérisation de milieux contenant des cellules biologiques, notamment pour le contrôle de processus de fermentation biologique.

" Dispositif et procédé de détermination de
caractéristiques d'une biomasse "

DESCRIPTION

La présente invention concerne un dispositif de
5 détermination de caractéristiques d'une biomasse, c'est à
dire de tous milieux composés de cellules biologiques.
Elle vise également un procédé mis en œuvre dans ce
dispositif.

Une estimation en temps réel des caractéristiques de
10 la biomasse est essentielle pour le contrôle optimal des
processus de fermentation utilisés dans les industries
agro-alimentaires, pharmaceutiques, chimiques et dans les
biotechnologies. Pour une présentation du principe général
de l'estimation en temps réel d'une biomasse, on pourra
15 utilement se référer à l'article « Dielectric
permittivity of microbial suspensions at radio
frequencies : a novel method for the real-time estimation
of microbial biomass » de C.M. Harris et al., paru dans la
revue « Enzyme Microb.technol., vol.9, Mars 1987.

20 Le document EP0281602 divulgue un équipement pour
déterminer la biomasse, comprenant des électrodes espacées
mutuellement prévues pour être placées dans le milieu en
contact électrique avec celui-ci; et des moyens pour
générer un signal dépendant de la capacité entre les
25 électrodes, à une fréquence prédéterminée ou dans une
gamme de fréquence prédéterminée entre 0,1 MHz et 10 MHz.

Ces électrodes comportent une première paire
d'électrodes d'injection de courant dans le milieu
entourant une seconde paire d'électrodes de courant, et
30 sont disposées dans une sonde incluant des moyens
d'amplification et reliée à un conditionneur électronique.

Ce conditionneur comprend des moyens pour appliquer
une tension alternative, à la fréquence prédéterminée,

- 2 -

entre les électrodes de courant, des moyens pour fournir un signal de courant indicatif du courant instantané dans le circuit d'électrode de courant, des moyens pour fournir un signal de tension indicatif de la tension instantanée
5 aux bornes des électrodes de tension; et des moyens pour déterminer le rapport entre la valeur du signal de tension et la valeur d'une composante en quadrature du signal de courant, ou vice-versa, pour fournir un signal dépendant de la capacité.

10 Or ce signal est nécessairement aussi dépendant de la fréquence de la tension alternative appliquée sur les électrodes de tension, ce qui implique de maintenir cette fréquence constante lors d'une séquence de mesure.

Le but de l'invention est de proposer un dispositif
15 de détermination des caractéristiques électriques d'une biomasse, qui permette d'obtenir directement un signal représentatif de la capacité indépendamment de la fréquence d'excitation des électrodes. Par ailleurs, un autre but de l'invention est de procurer un dispositif de
20 détermination de caractéristiques électriques, qui soit muni d'une sonde de mesure passive dépourvue de moyens d'amplification électronique.

Par ailleurs, il existe un besoin croissant pour des dispositifs de mesure permettant de déterminer l'état de
25 fraîcheur et de conservation de produits alimentaires à base de cellules biologiques tels que des tranches de poisson ou de jambon, qui sont offerts à la consommation.

On atteint les objectifs précités avec un dispositif pour déterminer des caractéristiques d'une biomasse,
30 comprenant :

- une sonde prévue pour être appliquée à un milieu contenant des cellules biologiques, ladite sonde comprenant des moyens pour injecter un courant dans ledit

milieu, des moyens pour relever la tension appliquée audit milieu, et des moyens pour mesurer le courant injecté,

- un conditionneur comprenant des moyens pour fournir une tension alternative isolée galvaniquement à appliquer
5 sur lesdits moyens d'injection de courant, et des moyens pour traiter des signaux représentatifs respectivement du courant injecté dans ledit milieu et de la tension relevée par les moyens de relèvement de tension, de façon à délivrer des signaux respectivement de mesure de la
10 capacité et de la conductance dudit milieu.

Suivant l'invention, les moyens de traitement comprennent :

- un pont de mesure par méthode de zéro agencé pour traiter un signal image du courant injecté et un
15 signal image de la tension relevée appliquée respectivement à une branche de référence et à deux branches d'opposition, et
- des moyens pour commander automatiquement ce pont à partir du signal de mesure de conductance.

20 Contrairement aux dispositifs de mesure d'impédance de l'art antérieur mettant en œuvre un pont de mesure par méthode de zéro dans lequel on insère effectivement l'impédance à mesurer, dans le dispositif de mesure selon l'invention, le pont de mesure par méthode de zéro est
25 disposé en aval de circuits délivrant des signaux images respectivement du courant injecté et de la tension aux bornes de l'impédance à mesurer. On résout ainsi des problèmes d'isolement car cet agencement permet un montage en pont flottant et une amplification préalable des
30 signaux de mesure délivrés par la sonde.

Dans un mode particulier de réalisation, le pont de mesure comporte :

- 4 -

- une branche de référence incluant une résistance de référence sur laquelle est appliqué le signal image du courant injecté,
- une première branche d'opposition incluant une
5 résistance d'opposition réglable et une seconde
branche d'opposition incluant un condensateur
d'opposition réglable sur lesquelles est appliqué
le signal image de la tension relevée, et
- des moyens amplificateurs ayant leur entrée reliée
10 auxdites branches de référence et d'opposition et
délivrant un signal de mesure de zéro.

Dans un dispositif selon l'invention comprenant en
outre des moyens pour délivrer un signal image de la
tension relevée par les moyens de relèvement de tension et
15 des moyens pour délivrer un signal image du courant
injecté par les moyens d'injection de courant, le
conditionneur comprend en outre un premier modulateur
inséré entre la sortie des moyens pour délivrer le signal
image de tension et la première branche d'opposition, ce
20 premier modulateur étant commandé par le signal de mesure
de conductance de sorte que le signal de mesure de zéro
est sensiblement nul.

Dans un mode particulier de réalisation, la sonde
comprend quatre fils reliant les moyens d'injection de
25 courant et les moyens de relèvement de tension à quatre
bornes de moyens de connexion avec le conditionneur, et
deux fils supplémentaires reliant respectivement les
bornes d'une résistance de mesure de courant disposée à
l'intérieur de ladite sonde à deux autres bornes desdits
30 moyens de connexion.

Dans un premier mode de réalisation, les moyens
d'injection de courant comprennent deux électrodes
d'intensité pour injecter du courant dans le milieu et les

- 5 -

moyens de relèvement de tension comprennent deux électrodes de tension pour relever la tension appliquée au milieu.

La résistance de mesure de courant est alors insérée
5 entre l'une des électrodes d'injection de courant et l'un
des fils de la sonde est relié via les moyens de connexion
à une masse flottante du conditionneur. La sonde comprend
en outre de préférence une résistance de compensation
insérée entre un fil de la sonde et l'autre électrode
10 d'injection de courant.

Dans un second mode de réalisation, les moyens
d'injection de courant et les moyens de relèvement de
tension sont réalisés sous la forme d'une paire
d'électrodes de mesure comprenant une première électrode
15 de mesure reliée à la fois à un premier et un second fils
de la sonde et une seconde électrode de mesure reliée à la
fois à un troisième et un quatrième fils de la sonde.

Ce mode de réalisation simplifié est envisageable
lorsque les gammes de mesure et les précisions recherchées
20 le permettent. La résistance de mesure de courant peut
être insérée entre la seconde électrode de mesure et l'un
des fils de la sonde relié via les moyens de connexion à
une masse flottante du conditionneur, et la sonde peut en
outre comprendre une résistance de compensation insérée
25 entre la première électrode de mesure et un fil de la
sonde.

Dans les deux modes de réalisation précités, la
résistance de mesure de courant est de préférence disposée
à proximité des électrodes de la sonde.

30 Cet agencement particulier de la sonde de mesure
présente comme avantage le fait que cette sonde peut être
entièrement passive et ne pas inclure d'amplificateur, à
la différence de la sonde décrite dans le document

EP0281602 qui inclut une électronique d'amplification. Il devient alors possible de concevoir des sondes de très faible diamètre, par exemple d'un diamètre de 12 mm.

De plus, le conditionneur du dispositif selon
5 l'invention peut être aisément contrôlé en remplaçant la sonde de mesure par un étalon passif constitué d'une résistance et d'une capacité.

Plusieurs géométries de sonde peuvent être envisagées dans le cadre de la présente invention, autant pour le
10 mode de réalisation à quatre électrodes que pour le mode de réalisation à deux électrodes. Ainsi, on peut prévoir une sonde dans laquelle les électrodes sont disposées sur un support plan à l'extrémité d'un corps cylindrique de la sonde, et disposées sensiblement parallèles entre elles.

15 Les électrodes peuvent également consister en des éléments annulaires concentriques, ou bien encore être déposées sur un corps tubulaire ou sur un corps sensiblement plat.

Les moyens de commande automatique peuvent être
20 agencés pour commander le pont à partir du signal de mesure de capacité. Le conditionneur comprend alors en outre un second modulateur inséré entre la sortie des moyens pour délivrer le signal image de tension et le condensateur d'opposition, ledit second modulateur étant
25 commandé par le signal de mesure de capacité de sorte que le signal de mesure de zéro est sensiblement nul.

Dans un mode pratique de réalisation du dispositif selon l'invention, les moyens de traitement comprennent en outre, en sortie du pont de mesure, respectivement un
30 premier et un second canal comprenant chacun des moyens de détection synchrone et des premiers intégrateurs délivrant respectivement les signaux de mesure de capacité et de

- 7 -

conductance, ces moyens de détection synchrone étant commandés par le signal de sortie des moyens oscillateurs.

La sonde ne comprend que des composants passifs et est connectée de façon amovible au conditionneur. le
5 conditionneur comprend en outre un premier et un second amplificateurs différentiels reliés électriquement à la sonde et prévus pour délivrer respectivement le signal de courant et le signal de tension.

Il est à noter que l'on peut également prévoir dans
10 le cadre de la présente invention des sondes actives incluant un ou plusieurs composants actifs du conditionneur.

Suivant un autre aspect de l'invention, il est proposé un procédé pour déterminer des caractéristiques
15 d'une biomasse, mis en œuvre dans le dispositif selon l'invention, comprenant

- une injection d'un courant alternatif à fréquence prédéterminée dans un milieu contenant des cellules biologiques, par des moyens d'injection de courant,
- 20 - une mesure du courant injecté dans ledit milieu,
- une mesure de la tension aux bornes de moyens de relèvement de tension disposées à proximité des électrodes d'injection de courant, et
- un traitement des signaux images respectivement du
25 courant injecté dans ledit milieu et de la tension relevée, de façon à délivrer des signaux respectivement de mesure de la capacité et de la conductance dudit milieu.

Ce procédé est caractérisé en ce que le traitement des signaux de courant et de tension inclut une méthode de
30 zéro mettant en oeuvre un pont de mesure comprenant d'une part une branche de référence sur laquelle le signal image du courant est appliqué, et d'autre part, deux branches d'opposition sur lesquelles le signal image de la tension

est appliqué, ces branches d'opposition comprenant respectivement une composante résistive réglable et une composante capacitive réglable, et ce pont de mesure étant automatisé pour délivrer un signal de mesure de capacité
5 et un signal de mesure de conductance du milieu.

Ainsi, dans la présente invention, la mesure de la résistance et de la capacité du milieu est déterminée par une méthode de zéro, à partir de l'action qu'il est nécessaire de faire pour annuler la partie réelle et la
10 partie imaginaire de l'image du courant passant à travers la biomasse. Avec ce procédé de mesure, il n'est pas nécessairement de contrôler l'amplitude de la tension aux bornes des électrodes émettrices, à la différence du procédé de mesure décrit dans le document EP0281602 pour
15 lequel il est impératif de maintenir constante l'amplitude sur les électrodes réceptrices.

Pour un exposé du principe général de mesure d'impédance par méthode de zéro avec mise en œuvre de quatre électrodes, on pourra utilement se référer à
20 l'article « Four-Electrode Null Techniques for Impedance measurement With High resolution » de H.P. SCHWAN et C.D. FERRIS dans la publication « The Review of Scientific Instruments », Volume 39, No 4, Avril 1968.

La mise en œuvre d'une mesure en méthode de zéro
25 procure de nombreux avantages au nombre desquels le fait que la mesure de capacité est directe et ne dépend pas de la fréquence. De plus, la mesure de capacité est peu sensible aux harmoniques et procure une très bonne résolution.

30 L'opposition est réalisée par traitement d'un signal de tension prélevé aux bornes des électrodes de mesure de tension, via une résistance de référence et un condensateur d'opposition. Cette opposition est effectuée

juste à la sortie d'amplificateurs différentiels de mesure fournissant respectivement un signal de tension et un signal de courant, et l'amplitude de l'opposition est asservie automatiquement à l'aide de modulateurs.

5 D'autres particularités et avantages de l'invention apparaîtront encore dans la description ci-après. Aux dessins annexés donnés à titre d'exemples non limitatifs:

- 10 - la figure 1 est un schéma d'un exemple particulier de réalisation d'un dispositif de mesure capacitive selon l'invention, équipé d'une sonde en immersion;
- la figure 2 est un schéma d'une partie du dispositif de mesure capacitive de la figure 1 ;
- 15 - la figure 3 est une vue en coupe d'un premier mode de réalisation d'une sonde équipant un dispositif de mesure capacitive selon l'invention, du type à quatre électrodes ;
- la figure 4 illustre un mode de réalisation alternatif pour la détermination de la capacité dans un dispositif de mesure capacitive selon 20 l'invention ;
- la figure 5 illustre un premier exemple de réalisation d'une sonde non intrusive équipant un dispositif de mesure capacitive selon l'invention, 25 du type à bout plat ;
- la figure 6 illustre un second exemple de réalisation d'une sonde non intrusive équipant un dispositif de mesure capacitive selon l'invention, du type annulaire ;
- 30 - la figure 7 illustre un exemple particulier de réalisation d'une sonde équipant un dispositif de mesure capacitive selon l'invention, du type tubulaire ;

- 10 -

- la figure 8 illustre un autre exemple particulier de réalisation d'une sonde équipant un dispositif de mesure capacitive selon l'invention, dans laquelle des électrodes sont déposées sur un support plat ; et
- la figure 9 est une vue en coupe d'un second mode de réalisation d'une sonde équipant un dispositif de mesure capacitive selon l'invention, du type à deux électrodes.

On va maintenant décrire, en référence à la figure 1, un exemple de réalisation d'un dispositif de détermination selon l'invention équipé d'une sonde à quatre électrodes. Le dispositif 1 selon l'invention comprend une sonde de mesure S et un conditionneur électronique 10 auquel est reliée cette sonde. Le conditionneur 10 est inclus dans une enceinte blindée respectivement 100 reliée à la masse dudit conditionneur. La sonde S est incluse dans une enceinte 120 qui n'est pas nécessairement blindée, le milieu dans lequel les électrodes sont immergées assurant une fonction de blindage.

La sonde de mesure S comprend deux électrodes d'injection de courant E1, E4 entre lesquelles sont disposées deux électrodes de mesure de tension E2, E3. Ces électrodes E1-E4 sont reliées, via respectivement des fils de liaison F1, F2, F3, F6 au sein de la sonde S, à un connecteur électrique CS de liaison au conditionneur.

La sonde de mesure S comprend en outre deux fils de mesure de courant F4, F5 reliées aux bornes d'une résistance de mesure 116 insérée entre l'électrode d'injection de courant E4 et le fil de liaison F6. Une résistance 117, assurant une fonction d'équilibrage électronique, est insérée entre l'électrode d'injection de courant E1 et le fil de liaison F1.

- 11 -

Ces fils de liaison F1-F6 et les deux résistances 116, 117 sont par exemple disposées, en référence à la figure 3, dans une enceinte cylindrique 31 comprenant à son extrémité libre un embout 34 supportant les quatre
5 électrodes E1-E4 et à son autre extrémité une embase cylindrique 32 comportant une surface intérieure filetée prévue pour recevoir un connecteur 33 conçu pour être accouplé avec le connecteur de mesure CP du conditionneur 10.

10 Lorsque les gammes de mesure et les précisions recherchées le permettent, il est possible de simplifier l'extrémité d'une sonde équipant un dispositif de mesure capacitive selon l'invention, en n'utilisant que deux électrodes pour la mesure d'impédance, comme l'illustre la
15 figure 9 dans laquelle des éléments communs à la figure 3 ont les mêmes références. Pour réaliser une sonde à deux électrodes S' de ce type, on peut par exemple reprendre le câblage complet d'une sonde à quatre électrodes telle que représentée en figure 3 en le modifiant de la façon
20 suivante : le premier fil émetteur FE1 est relié par un premier court-circuit 127 au premier fil récepteur FE2, tandis que le second fil émetteur FE4 est relié par un second court-circuit 126 au second fil récepteur FE3. La connexion FE1-FE2 est reliée à une première électrode
25 annulaire E1' tandis que la connexion FE3-FE4 est reliée à une seconde électrode E2' annulaire concentrique de la première électrode E1' et entourée par celle-ci, ces deux électrodes E1', E2' étant disposées sur l'extrémité plane de la sonde S'.

30 D'autres géométries et structures de sondes peuvent aussi être envisagées pour équiper un dispositif de mesure capacitive selon l'invention, comme l'illustrent les figures 5 à 8. Ainsi, on peut prévoir, en référence à la

figure 5, une sonde à bout plat 5 comportant à une première extrémité d'une pièce tubulaire 53 un support plat 52 comportant deux électrodes émettrices 50.1, 50.4 et deux électrodes réceptrices 50.2 et 50.3, et à sa
5 seconde extrémité un connecteur 51. Ces quatre électrodes sont sensiblement parallèles au plan de support du bout plat et sensiblement parallèles entre elles. Cette sonde à bout plat 5 peut être utilisée comme sonde non intrusive.

Un dispositif de mesure capacitive selon l'invention
10 peut aussi être équipé d'une sonde de géométrie annulaire 6 comportant à une première extrémité plane 62 d'une pièce tubulaire 63 quatre électrodes concentriques et à sa seconde extrémité un connecteur 61, en référence à la figure 6. Ces quatre électrodes concentriques comprennent
15 deux électrodes émettrices 60.1, 60.4 et deux électrodes réceptrices 60.2, 60.3 incluses entre les deux électrodes émettrices précitées. Ce type de sonde peut aussi être utilisé comme sonde non intrusive.

Dans des applications requérant des sondes de type
20 intrusif, on peut prévoir une sonde 7 de type tubulaire comprenant une pièce tubulaire 73 sur laquelle deux électrodes émettrices 70.1, 70.4 et deux électrodes 70.2, 70.3 sont déposées, en référence à la figure 7. Les liaisons électriques entre les électrodes émettrices et
25 réceptrices et le connecteur 71 de la sonde 7 sont disposées à l'intérieur de la pièce tubulaire 73.

On peut aussi concevoir une sonde 8, destinée notamment à des mesures intrusives, dans laquelle des électrodes émettrices 80.1, 80.4 et des électrodes
30 réceptrices 80.2, 80.3 sont déposées sur un support plat 83 solidaire d'un connecteur 81, en référence à la figure 8. Les deux électrodes émettrices 80.1, 80.4 et les deux électrodes réceptrices 80.2, 80.4 entourées par les deux

- 13 -

électrodes émettrices, sont disposées sensiblement parallèles entre elles et sont reliées électriquement au connecteur 81 par des pistes de liaison (non représentées) incluses dans le support plat 83.

5 Il est à noter que les géométries de sonde du type à bout plat, annulaire, tubulaire ou à support plat qui viennent d'être décrites peuvent tout autant concerner des sondes à quatre électrodes ou à deux électrodes.

Le conditionneur 10 comprend un premier connecteur de mesure CP coopérant avec le connecteur CS de la sonde S et un second connecteur d'interface CI.

Le connecteur de mesure CS comportant un premier contact P1, prévu pour être relié électriquement via le connecteur de mesure CS à une première électrode d'injection de courant E1, est relié à la sortie d'un transformateur d'isolement 113 lui-même relié en sortie d'un circuit oscillateur 112 recevant un signal de commande F via le connecteur d'interface CI, cet oscillateur étant à fréquence commandée en courant depuis l'extérieur du conditionneur, avec amplitude constante en sortie.

Un second contact P2 du connecteur de mesure CP, prévu pour être relié électriquement à l'une des électrodes de mesure de tension E2, est relié en entrée positive d'un circuit de mesure de tension 13, tandis qu'un troisième contact P3, prévu pour être relié électriquement à l'autre électrode de mesure de tension E3, est relié en entrée négative dudit circuit de mesure de tension 13.

Un quatrième contact P4, prévu pour être relié électriquement à la seconde électrode d'injection de courant E4, est relié en entrée positive d'un circuit de mesure de courant, tandis qu'un cinquième contact P5, prévu pour être relié électriquement à une borne de la

- 14 -

résistance de mesure 116, est relié en entrée négative du circuit de mesure de courant 14.

Un sixième contact P6, prévu pour être relié électriquement à la borne de la résistance de mesure 116, est relié à une masse flottante du secondaire du transformateur d'isolement 113.

Le circuit de mesure de tension 13 et le circuit de mesure de courant 14, réalisés sous la forme d'amplificateurs différentiels à haute impédance, sont agencés pour délivrer respectivement un signal V représentatif de la tension effectivement présente entre les électrodes d'injection de courant et un signal I représentatif du courant effectivement injecté dans le milieu de fermentation, ces signaux respectivement de tension et de courant V, I étant appliqués en entrée d'un circuit de détermination de caractéristiques électriques 200.

Le conditionneur 10 comprend en outre un module d'alimentation 130, une sonde de température 115 permettant de corriger les dérives thermiques éventuelles de l'électronique contenue dans le conditionneur, et un circuit 20 de nettoyage électrolytique des électrodes de la sonde. Le conditionneur 10 est inclus dans une enceinte de blindage 100 reliée à la masse du circuit d'alimentation 130 qui constitue également la masse de l'ensemble des composants du conditionneur à l'exception de l'enroulement secondaire du transformateur d'isolement 113.

Le circuit de nettoyage 20 comprend, en référence à la figure 2, un premier groupe 12 de diodes de commutation disposé entre la sortie du transformateur d'isolement 113 à travers un condensateur de découplage 211 et l'entrée négative de l'amplificateur différentiel de mesure de

tension 13, un second groupe 11 de diodes de commutation disposé entre l'entrée positive de l'amplificateur différentiel de tension 13 et l'entrée positive de l'amplificateur différentiel de mesure de courant 14, et
5 un circuit de contrôle de nettoyage 114 incluant une voie d'injection d'un courant de nettoyage I_{net}^+ à travers une première résistance de limitation 216 et une voie de retour d'un courant de nettoyage I_{net}^- à travers une seconde résistance de limitation 214 et un amplificateur
10 inverseur 215, ces deux voies d'injection et de retour étant reliée à une ligne de commande de nettoyage N activée de l'extérieur du conditionneur 100.

Chaque groupe de diodes de commutation 11, 12 comprend un premier ensemble de deux diodes reliées en tête-bêche
15 en série avec un second ensemble de deux diodes reliées en tête-bêche, la borne de liaison entre le premier et le second ensemble de diodes étant reliée au circuit de contrôle de nettoyage 114, tandis que chaque autre borne desdits premier et second ensembles de nettoyage est
20 reliée aux contacts de mesure du conditionneur 100.

Les diodes de commutation des deux groupes 11, 12 sont agencées de façon à ne laisser passer que du courant continu utilisé pour le nettoyage électrolytique des électrodes de la sonde.

25 Le circuit 200 de détermination des caractéristiques électriques de la biomasse comporte un dispositif 150 prévu pour réaliser une méthode de zéro, ce pont comprenant une branche de référence sur laquelle est appliqué le signal de courant I à travers une première
30 résistance de référence R_I correspondant à une référence en phase de 0 degré, et deux branches d'opposition sur lesquelles sont respectivement appliquées, d'une part, la sortie d'un premier modulateur 15 recevant en entrées le

signal de tension V et un signal de sortie G représentatif de la composante résistive de l'impédance de biomasse, et d'autre part, la sortie d'un second modulateur 16 recevant en entrées le signal de tension V et le signal de sortie
5 représentatif de la composante C.

La sortie du premier modulateur 15 est reliée à une borne d'une résistance d'opposition R_o correspondant à une référence en phase de 0 degré.

La sortie du second modulateur 16 est reliée à une
10 borne d'un condensateur d'opposition de capacité C_o correspondant à une référence en phase de 90 degrés.

Il est à noter que les résistances R_o , R_I , et le condensateur d'opposition C_o doivent être choisis de haute qualité pour garantir des références de phase très pures.

15 Le nœud de liaison des première et seconde branches du pont de mesure 150 est relié en entrée d'un amplificateur 17 prévu pour la mesure de zéro et dont la sortie est appliquée d'une part à un premier détecteur synchrone 18 à travers un déphaseur de 90 degrés ($\pi/2$) et d'autre part à
20 un second détecteur synchrone 19, ces deux détecteurs synchrones étant commandés par la sortie de l'oscillateur 112 et ayant leurs sorties respectives reliées à des circuits intégrateurs 110, 111 prévus pour délivrer respectivement les signaux de sorties C, G représentatifs
25 de la capacité et de la conductance du milieu. Ces signaux de sortie C, G sont appliqués respectivement en commande du premier et du second modulateurs 15, 16 du pont de mesure 150.

La commande du premier modulateur 15 est asservie de
30 telle sorte que la partie réelle de l'impédance soit équilibrée entre la branche de référence et les branches d'opposition du pont présentant des références en phase respectives de 0 degré et de 90 degrés.

L'équilibre est mesuré par l'amplificateur 17 et est atteint lorsque sa tension de sortie est nulle.

La commande du second modulateur 16 est asservie de telle sorte qu'il y ait équilibre de la partie imaginaire
5 entre les branches du pont. Cet équilibre est atteint lorsque la tension de sortie de l'amplificateur 17 est également nulle.

A l'équilibre, les commandes respectives des premier et second modulateurs 15, 16 sont respectivement
10 proportionnelles à la résistance G mesurée et à la capacité C mesurée.

Il est à noter que les impédances R_o , C_o et R_I recréent respectivement l'image des impédances du circuit de la sonde S : R_x , C_x et la résistance de mesure 116.

15 Par ailleurs, on peut remarquer que le circuit de déphasage de $\pi/2$ n'intervient pas sur la mesure de la capacité, mais est utilisé comme correcteur de phase pour stabiliser l'asservissement.

Il est important de noter que dans le dispositif selon
20 l'invention, il n'est pas nécessaire de réaliser un asservissement de la mesure C de la capacité du milieu, comme l'illustre le schéma de la figure 4, dans lequel le circuit de détermination 40 comprend une capacité de référence C_o reliée directement en parallèle sur une
25 résistance de référence R_o , la mesure de capacité C étant directement obtenue en sortie du premier détecteur synchrone 18.

On va maintenant décrire un exemple particulier d'utilisation d'un dispositif de mesure selon l'invention,
30 pour fournir une mesure du taux de sel tel que le chlorure de sodium dans une tranche de saumon ou de jambon, avec notamment pour objectif la détermination de l'état de fraîcheur de produits offerts à la consommation. On

utilise par exemple un dispositif de mesure équipé d'une sonde du type à deux électrodes concentriques réalisées en platine avec un diamètre extérieur d'environ 50 mm. L'extrémité plane de la sonde, sur laquelle sont disposées
5 les deux électrodes concentriques, est appliquée sur la face supérieure de la tranche testée de telle façon que les deux électrodes de mesure entrent en contact avec le milieu biologique.

La mesure d'impédance fournie par le dispositif de
10 mesure selon l'invention peut être corrélée après étalonnage à une valeur de taux de sel dans la chair constituant la tranche objet de la mesure. Cette mesure doit en pratique être corrigée par une mesure de la biomasse ou de la quantité de chair.

15 On peut aussi utiliser un dispositif de mesure selon l'invention pour la mesure de caractéristiques de végétaux, notamment de champignons.

Bien sûr, l'invention n'est pas limitée aux exemples qui viennent d'être décrits et de nombreux aménagements
20 peuvent être apportés à ces exemples sans sortir du cadre de l'invention. Ainsi, d'autres structures géométriques de sonde que celle qui vient d'être décrite peuvent être envisagées. Par ailleurs, le circuit de détermination peut comporter d'autres étages de traitement des signaux de
25 tension et de courant sans sortir pour autant du cadre de la présente invention.

REVENDECATIONS

1. Dispositif pour déterminer des caractéristiques d'une biomasse, comprenant :
- 5 - une sonde (S, S') prévue pour être appliquée à un milieu contenant des cellules biologiques, ladite sonde (S, S') comprenant des moyens (E1, E4) pour injecter un courant dans ledit milieu, des moyens (E2, E3) pour relever la tension appliquée audit milieu, et des moyens (116) pour
- 10 mesurer le courant injecté,
- un conditionneur (10) comprenant des moyens (112) pour fournir une tension alternative isolée galvaniquement à appliquer sur lesdits moyens d'injection de courant (E1, E4), et des moyens (200) pour traiter des signaux (I, V)
- 15 représentatifs respectivement du courant injecté dans ledit milieu et de la tension relevée par les moyens de relèvement de tension (E2, E3), de façon à délivrer des signaux (C, G) respectivement de mesure de la capacité et de la conductance dudit milieu,
- 20 caractérisé en ce que ces moyens de traitement (200) comprennent :
- un pont de mesure par méthode de zéro (150) agencé pour traiter un signal image du courant injecté et un signal image de la tension relevée appliqué respectivement à une
- 25 branche de référence et à deux branches d'opposition, et
- des moyens (15, 16) pour commander automatiquement ce pont (150) à partir du signal de mesure de conductance (G).
- 30 2. Dispositif (1) selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pont de mesure (150) comprend:

- 20 -

- une branche de référence incluant une résistance de référence sur laquelle est appliqué le signal image du courant injecté,
- une première branche d'opposition incluant une résistance d'opposition réglable et une seconde
5 branche d'opposition incluant un condensateur d'opposition réglable sur lesquelles est appliqué le signal image de la tension relevée, et
- des moyens amplificateurs ayant leur entrée reliée
10 auxdites branches de référence et d'opposition et délivrant un signal de mesure de zéro.

3. Dispositif (1) selon la revendication 2, comprenant en outre des moyens (13) pour délivrer un signal image de la
15 tension relevée par les moyens de relèvement de tension) et des moyens (14) pour délivrer un signal image du courant injecté par les moyens d'injection de courant, caractérisé en ce que le conditionneur (10) comprend en outre un premier modulateur (15) inséré entre la sortie
20 des moyens (13) pour délivrer le signal image de tension et la première branche d'opposition, ledit premier modulateur (15) étant commandé par le signal de mesure de conductance (G) de sorte que le signal de mesure de zéro est sensiblement nul.

25

4. Dispositif (1) selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la sonde (S) comprend quatre fils (F1, F2, F3, F6) reliant les moyens d'injection de courant et les moyens de relèvement de tension à quatre bornes de
30 moyens (CS) de connexion avec le conditionneur, et deux fils supplémentaires (F4, F5) reliant respectivement les bornes d'une résistance de mesure de courant (116)

disposée à l'intérieur de ladite sonde (S) à deux autres bornes desdits moyens de connexion (CS).

5 5. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé en ce que les moyens d'injection de courant comprennent deux électrodes d'intensité (E1, E4) pour injecter du courant dans le milieu et les moyens de relèvement de tension comprennent deux électrodes de tension (E2, E3) pour relever la tension appliquée au milieu.

10

6. Dispositif (1) selon la revendication 5, caractérisé en ce que la résistance de mesure de courant (116) est insérée entre l'une des électrodes d'injection de courant (E4) et l'un (F6) des fils de la sonde (S) relié via les
15 moyens de connexion (CS) à une masse flottante du conditionneur (10).

7. Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce que la sonde (S) comprend en outre une résistance de
20 compensation (117) insérée entre un fil de la sonde (S) et l'autre électrode d'injection de courant (E1).

8. Dispositif selon la revendication 4, caractérisé en ce que les moyens d'injection de courant et les moyens de
25 relèvement de tension sont réalisés sous la forme d'une paire d'électrodes de mesure (E1', E2') comprenant une première électrode de mesure (E1') reliée à la fois à un premier et un second fils (F1, F2) de la sonde (S') et une seconde électrode de mesure (E2') reliée à la fois à un
30 troisième et un quatrième fils (F3, F4) de la sonde (S').

9. Dispositif selon la revendication 8, caractérisé en ce que la résistance de mesure de courant (116) est insérée

entre la seconde électrode de mesure et l'un (F6) des fils de la sonde (S') relié via les moyens de connexion (CS) à une masse flottante du conditionneur (10).

- 5 10. Dispositif selon la revendication 9, caractérisé en ce que la sonde (S') comprend en outre une résistance de compensation (117) insérée entre la première électrode de mesure (E1') et un fil (F1) de la sonde.
- 10 11. Dispositif (1) selon l'une des revendications 5 à 10, caractérisé en ce que la résistance de mesure de courant (116) est disposée à proximité des électrodes (E1-E4 ; E1', E2') de la sonde (S).
- 15 12. Dispositif selon l'une des revendications 5 à 11, caractérisé en ce que les électrodes (50.1, 50.2, 50.3, 50.4) sont disposées sur un support plan (52) à l'extrémité d'un corps cylindrique (53) de la sonde (5).
- 20 13. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que les électrodes (50.1, 50.2, 50.3, 50.4) sont disposées sensiblement parallèles entre elles.
- 25 14. Dispositif selon la revendication 12, caractérisé en ce que les électrodes (60.1, 60.2, 60.3, 60.4) sont des éléments annulaires concentriques.
- 30 15. Dispositif selon l'une des revendications 5 à 11, caractérisé en ce que la sonde (7) comprend un corps tubulaire (73) autour duquel les électrodes (70.1, 70.2, 70.3, 70.4) sont déposées.

- 23 -

16. Dispositif selon l'une des revendications 5 à 11, caractérisé en ce que la sonde (8) comprend un corps sensiblement plat (83) sur lequel les électrodes (80.1, 80.2, 80.3, 80.4) sont déposées.

5

17. Dispositif (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les moyens de commande automatique sont en outre agencés pour commander le pont de mesure (150) à partir du signal de mesure de capacité (C).

10

18. Dispositif (1) selon la revendication 17, caractérisé en ce que le conditionneur (10) comprend en outre un second modulateur (16) inséré entre la sortie des moyens (13) pour délivrer le signal image de tension et le condensateur d'opposition (Co), ledit second modulateur (16) étant commandé par le signal de mesure de capacité (C) de sorte que le signal de mesure de zéro est sensiblement nul.

15
20

19. Dispositif (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les moyens de traitement comprennent en outre, en sortie du pont de mesure (150), respectivement un premier et un second canal comprenant chacun des moyens de détection synchrone (18, 19) et des moyens intégrateurs (110, 111) délivrant respectivement les signaux de mesure de capacité et de conductance (C, G), lesdits moyens de détection synchrone (18, 19) étant commandés par le signal de sortie des moyens oscillateurs (112).

25
30

20. Dispositif (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la sonde

- 24 -

(S) ne comprend que des composants passifs et est connectée de façon amovible au conditionneur (10).

21. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1
5 à 19, caractérisé en ce que la sonde comprend au moins un composant actif et est connectée de façon amovible au conditionneur.

22. Dispositif (1) selon la revendication 20, caractérisé
10 en ce que le conditionneur (10) comprend en outre un premier et un second amplificateurs différentiels (13, 14) reliés électriquement à la sonde (S) et prévus pour délivrer respectivement le signal image du courant (I) et le signal image de la tension (V).

15 23. Dispositif (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le conditionneur (10) comprend en outre des moyens (11, 12, 114) pour effectuer un nettoyage électrolytique des
20 électrodes (E1-E4).

24. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le conditionneur (10)
25 comprend en outre des moyens de sonde de température (115) au sein dudit conditionneur (10).

25. Procédé pour déterminer des caractéristiques d'une biomasse, mis en œuvre dans le dispositif selon l'une des revendications précédentes, comprenant :
30 - une injection d'un courant alternatif à fréquence prédéterminée dans un milieu contenant des cellules biologiques, par des moyens d'injection de courant,
- une mesure du courant injecté dans ledit milieu,

- 25 -

- une mesure du courant injecté dans ledit milieu,
 - une mesure de la tension appliquée audit milieu par des moyens de relèvement de tension disposés à proximité des moyens d'injection de courant,
- 5 - un traitement des signaux représentatifs respectivement du courant injecté dans ledit milieu et de la tension relevée , de façon à délivrer des signaux respectivement de mesure de la capacité et de la résistance dudit milieu, caractérisé en ce que le traitement des signaux de courant
- 10 et de tension inclut une méthode de zéro mettant en oeuvre un pont de mesure comprenant une branche de référence incluant une résistance de référence sur laquelle est appliquée le signal représentatif du courant, et deux branches d'opposition comprenant respectivement une
- 15 composante résistive réglable et une composante capacitive réglable, ce pont de mesure étant automatisé pour délivrer respectivement un signal de mesure de capacité et un signal de mesure de conductance du milieu.
- 20 26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce qu'il comprend un premier asservissement du pont de mesure au moyen du signal de mesure de conductance.
27. Procédé selon la revendication 27, caractérisé en ce
- 25 qu'il comprend un second asservissement du pont de mesure au moyen du signal de mesure de capacité.
28. Utilisation du dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 24 et du procédé selon l'une des
- 30 revendications 25 à 27, pour la mesure d'un taux de sel, notamment de chlorure de sodium, dans un milieu contenant des cellules biologiques.

29. Utilisation selon la revendication 28, dans laquelle la mesure de taux de sel est corrigée par une mesure de biomasse.

1 / 5

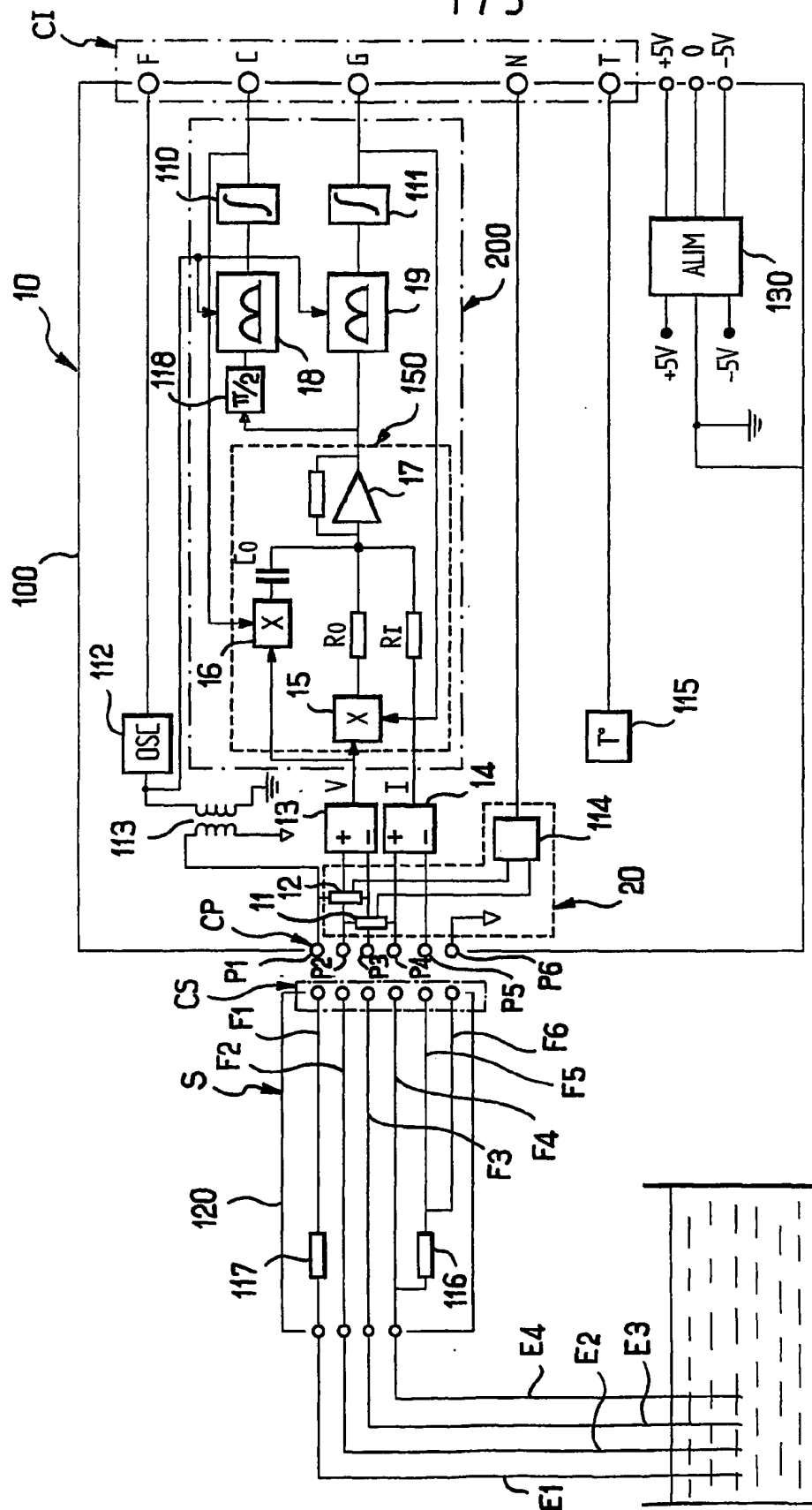
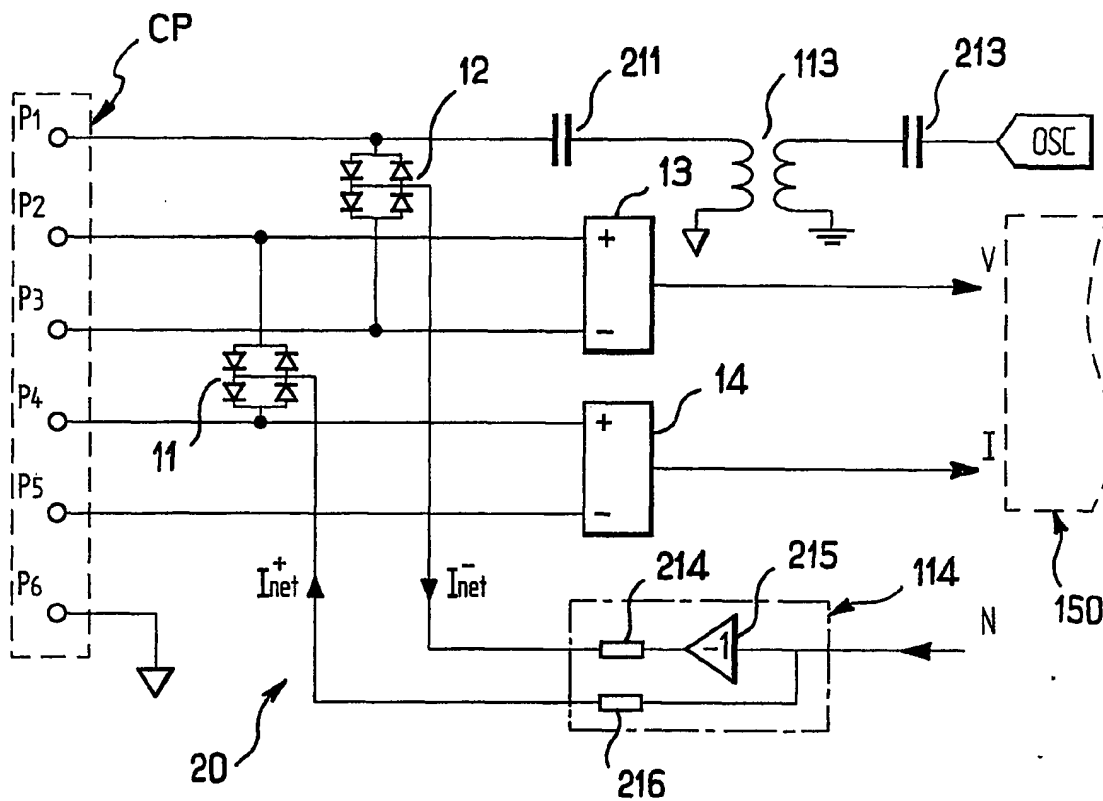
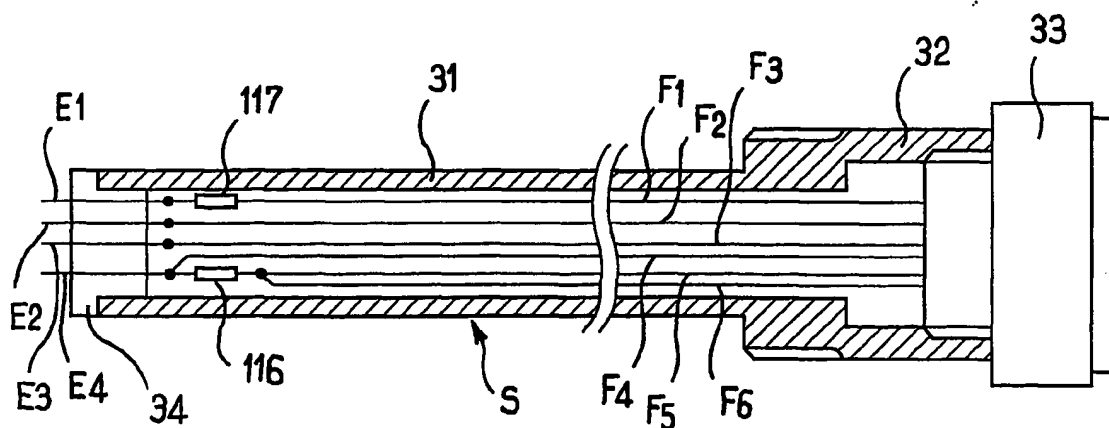
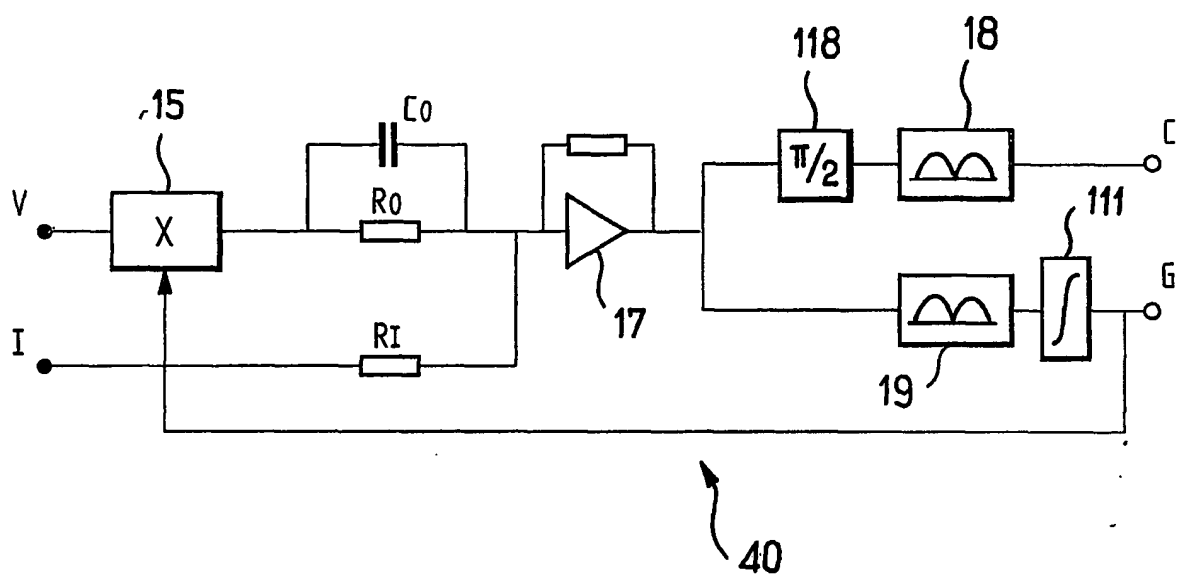


FIG. 1

2 / 5

FIG.2FIG.3

3 / 5

FIG. 4

4 / 5

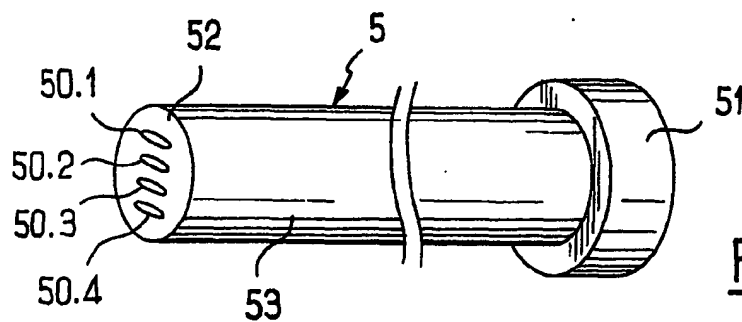


FIG. 5

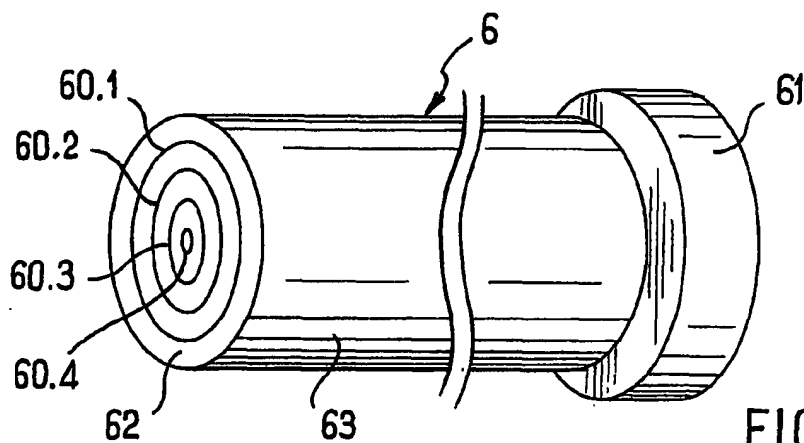


FIG. 6

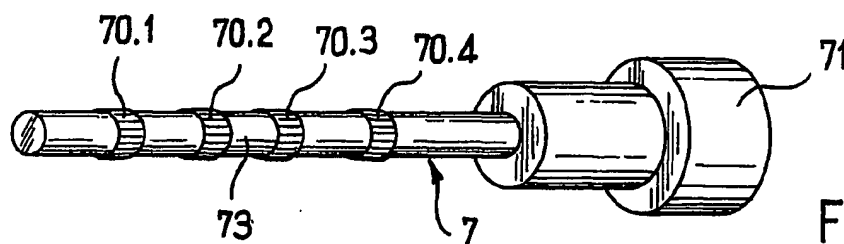


FIG. 7

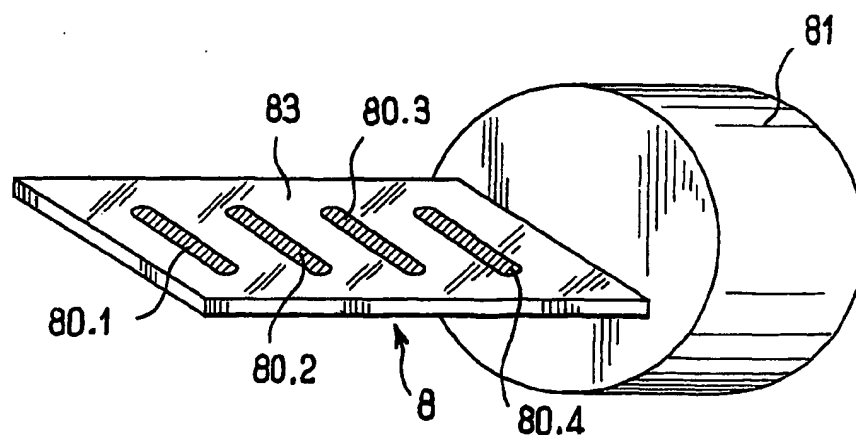


FIG. 8

5 / 5

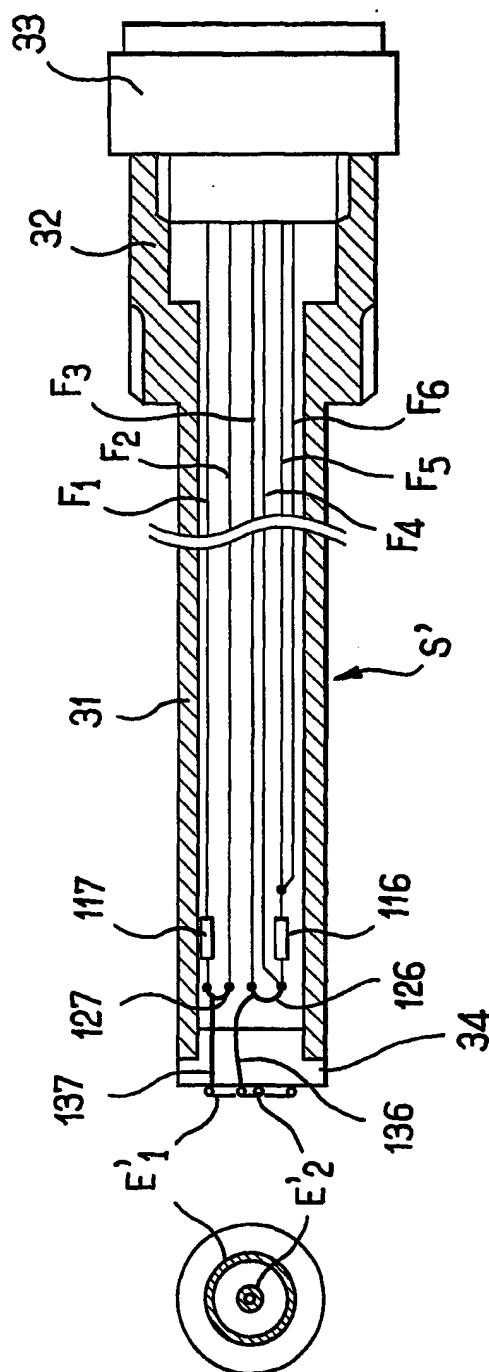


FIG-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/FR 01/01166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G01N27/22 G01N33/487

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01N C12M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | WO 88 02115 A (KELL DOUGLAS BRUCE ;TODD ROBERT WILLIAM (GB)) 24 March 1988 (1988-03-24) the whole document & EP 0 281 602 A 14 September 1988 (1988-09-14) cited in the application --- | 1, 14 |
| A | WO 93 14402 A (ABER INSTR LTD) 22 July 1993 (1993-07-22) page 6, line 33 -page 8, line 10; figures 1,2 --- | 1, 12-14 |
| A | WO 92 16835 A (TRAPPL HELMUT) 1 October 1992 (1992-10-01) abstract; figures 4,8 --- | 1 |
| | --- -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 July 2001

Date of mailing of the international search report

24/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brison, 0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No
PCT/FR 01/01166

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | <p>KELL D ET AL: "Dielectric estimation of microbial biomass using the Aber Instruments Biomass Monitor" TRENDS IN BIOTECHNOLOGY, GB, ELSEVIER PUBLICATIONS, CAMBRIDGE, vol. 16, no. 4, 1 April 1998 (1998-04-01), pages 149-150, XP004112298 ISSN: 0167-7799 the whole document</p> <p>-----</p> | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/01166

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 8802115 A | 24-03-1988 | AT 62071 T | 15-04-1991 |
| | | AU 593387 B | 08-02-1990 |
| | | AU 7881087 A | 24-03-1988 |
| | | CA 1261393 A | 26-09-1989 |
| | | DE 3768942 D | 02-05-1991 |
| | | EP 0281602 A | 14-09-1988 |
| | | NZ 221878 A | 27-09-1989 |
| | | US 4810650 A | 07-03-1989 |
| | | ZA 8706972 A | 22-03-1988 |
| WO 9314402 A | 22-07-1993 | AU 658971 B | 04-05-1995 |
| | | AU 3261393 A | 03-08-1993 |
| | | DE 69301910 D | 25-04-1996 |
| | | DE 69301910 T | 05-09-1996 |
| | | EP 0620919 A | 26-10-1994 |
| | | GB 2280271 A, B | 25-01-1995 |
| | | JP 7502660 T | 23-03-1995 |
| WO 9216835 A | 01-10-1992 | US 5551281 A | 03-09-1996 |
| | | EP 0529050 A | 03-03-1993 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D le internationale No
PCT/FR 01/01166A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 G01N27/22 G01N33/487

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 G01N C12M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| A | WO 88 02115 A (KELL DOUGLAS BRUCE ;TODD ROBERT WILLIAM (GB)) 24 mars 1988 (1988-03-24) le document en entier & EP 0 281 602 A 14 septembre 1988 (1988-09-14) cité dans la demande | 1, 14 |
| A | WO 93 14402 A (ABER INSTR LTD) 22 juillet 1993 (1993-07-22) page 6, ligne 33 -page 8, ligne 10; figures 1,2 | 1, 12-14 |
| A | WO 92 16835 A (TRAPPL HELMUT) 1 octobre 1992 (1992-10-01) abrégé; figures 4,8 | 1 |
| | --- -/-- | |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 juillet 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/07/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Brisson, O

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Di de Internationale No
F01/FR 01/01166

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | <p>KELL D ET AL: "Dielectric estimation of microbial biomass using the Aber Instruments Biomass Monitor"</p> <p>TRENDS IN BIOTECHNOLOGY, GB, ELSEVIER PUBLICATIONS, CAMBRIDGE,</p> <p>vol. 16, no. 4, 1 avril 1998 (1998-04-01), pages 149-150, XP004112298</p> <p>ISSN: 0167-7799</p> <p>le document en entier</p> <p>-----</p> | 1 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De le Internationale No

PCT/FR 01/01166

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| WO 8802115 A | 24-03-1988 | AT 62071 T | 15-04-1991 |
| | | AU 593387 B | 08-02-1990 |
| | | AU 7881087 A | 24-03-1988 |
| | | CA 1261393 A | 26-09-1989 |
| | | DE 3768942 D | 02-05-1991 |
| | | EP 0281602 A | 14-09-1988 |
| | | NZ 221878 A | 27-09-1989 |
| | | US 4810650 A | 07-03-1989 |
| | | ZA 8706972 A | 22-03-1988 |
| WO 9314402 A | 22-07-1993 | AU 658971 B | 04-05-1995 |
| | | AU 3261393 A | 03-08-1993 |
| | | DE 69301910 D | 25-04-1996 |
| | | DE 69301910 T | 05-09-1996 |
| | | EP 0620919 A | 26-10-1994 |
| | | GB 2280271 A, B | 25-01-1995 |
| | | JP 7502660 T | 23-03-1995 |
| WO 9216835 A | 01-10-1992 | US 5551281 A | 03-09-1996 |
| | | EP 0529050 A | 03-03-1993 |